Analytischer Beweis des 2. Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft.

Von **Ludwig Boltzmann** in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. April 1871.)

Sei ein beliebiger Körper (K) gegeben, der aus r materiellen Punkten (Atomen) besteht. Wir wollen die rechtwinkeligen Coordinaten seiner Atome mit $x_1, y_1, \ldots z_r$, ihre Geschwindigkeiten mit $c_1, c_2, \ldots c_r$ und deren Componenten bezüglich der drei Coordinatenaxen mit $u_1, v_1, w_1, u_2 \ldots w_r$ bezeichnen. Endlich sei χ die Kraftfunction, also diejenige Function von $x_1, y_1 \ldots z_r$, deren negativer Differentialquotient bezüglich der Coordinaten irgend eines Atoms die auf dieses Atom in der Richtung der betreffenden Coordinatenaxe wirksame Kraft liefert. Lassen wir die äusseren Umstände (Temperatur und die von aussen wirkenden Kräfte), unter denen sich der Körper befindet, eine sehr lange Zeit T hindurch ungeändert, so mag derjenige Bruchtheil von T, während dessen gleichzeitig $x_1, y_1 \ldots z_r, u_1, v_1 \ldots w_r$ zwischen den Grenzen

$$x_1 \text{ und } x_1 + dx_1,\ y_1 \text{ und } y_1 + dy_1 \ldots w_r \text{ und } w_r + dw_r \quad \text{(A)}$$

eingeschlossen sind, mit τ bezeichnet werden. Das Verhältniss $\frac{\tau}{T}$ bezeichne ich dann als die Zeit, während welcher durchschnittlich der Zustand des Körpers zwischen den Grenzen (A) eingeschlossen ist. Ich fand in der vorigen Abhandlung unter einer gewissen Hypothese, dass dieses Verhältniss, falls der Körper mit unendlich vielen Gasmolekülen in Berührung steht, den Werth

$$dt = \frac{e^{-h\varphi} dx_1 dy_1 \ldots dz_r du_1 dv_1 \ldots dw_r}{\iint \ldots e^{-h\varphi} dx_1 dy_1 \ldots dw_r} \quad (1)$$

hat, wobei

$$\varphi = \chi + \Sigma \frac{mc^2}{2}$$

ist. Diese Formel unterscheidet sich von der letzten Formel der vorigen Abhandlung nur darin, dass hier auch die gleiche Wahrscheinlichkeit aller Geschwindigkeitsrichtungen ausgedrückt und die Constante λ'' passend bestimmt ist. Wir können diesen Ausdruck aber auch ohne alle Hypothese durch Schlüsse gewinnen, die den in meiner Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen“ gemachten ganz analog sind. Es soll irgend eines der Gasmoleküle, welche den Körper umgeben, aus ρ Atomen bestehen. Die Coordinaten des Schwerpunktes dieses Moleküls sollen x, y, z, die Coordinaten seiner Atome bezüglich dreier den fixen Coordinatenaxen parallel durch den Schwerpunkt gezogenen Axen $\xi_1, \eta_1 \ldots \zeta_\rho$ und die Geschwindigkeitscomponenten der Atome parallel den fixen Coordinatenaxen $\alpha_1, \beta_1, \ldots \gamma_\rho$ heissen. Die gesammte im Gasmoleküle enthaltene lebendige Kraft soll mit φ^* bezeichnet werden. Endlich sollen von der Gasart, der dieses Molekül angehört, N Moleküle in der Volumeinheit sein. Ich fand in der Abhandlung „Über das Wärmegl. mehratom. Gasmol.“, dass dann die Zahl jener Moleküle dieser Gasart in der Volumeinheit, für welche gleichzeitig $\xi_1, \eta_1 \ldots \zeta_{\rho-1}, \alpha_1, \beta_1 \ldots \gamma_\rho$ zwischen den Grenzen

$$\xi_1 \text{ und } \xi_1 + d\xi_1, \ \eta_1 \text{ und } \eta_1 + d\eta_1 \ldots \gamma_\rho \text{ und } \gamma_\rho + d\gamma_\rho \qquad \text{(B)}$$

liegen, gleich

$$dN = ae^{-h\varphi^*} d\xi_1 \, d\eta_1 \ldots d\gamma_\rho$$

ist, wobei a und h Constanten vorstellen. Der Beginn der Wechselwirkung eines dieser Moleküle mit dem Körper (K), also des Zusammenstosses mit demselben, soll wieder dadurch charakterisirt sein, dass eine gewisse Function der relativen Lage sämmtlicher Atome des Körpers K und des mit ihm zusammenstossenden Moleküls $F(x_1, y_1 \ldots z_r, x, y, z, \xi_1, \eta_1 \ldots \zeta_{\rho-1})$ gleich einer gewissen Constanten b wird. Dieselbe Gleichung soll das Ende des Zusammenstosses ausdrücken. Wir wollen die vorläufig noch unbekannte Zeit τ, während welcher im Verlaufe einer sehr

langen Zeit T der Zustand des Körpers K zwischen den Grenzen (A) liegt, mit $T.g\,dx_1\,dy_1 \ldots dw_r$ bezeichnen, so dass also $g\,dx_1\,dy_1 \ldots dw_r$ die Zeit ist, während welcher durchschnittlich der Zustand des Körpers zwischen den Grenzen (A) liegt. Dabei ist g eine Function von $x_1, y_1, \ldots z_r, u_1, v_1 \ldots w_r$. Der Zustand beider zusammenstossender Körper im Momente des Beginnes des Zusammenstosses ist vollkommen bestimmt, wenn wir die Werthe der $6r+6\rho-1$ Grössen $x_1, y_1 \ldots z_r, u_1, v_1 \ldots w_r, \xi_1, \eta_1 \ldots \zeta_{\rho-1}, \alpha_1, \beta_1, \ldots \gamma_\rho, x, y$ in diesem Momente kennen. z ist durch die für den Beginn des Zusammenstosses geltende Gleichung $F=b$ bestimmt. Durch eine ganz gleiche Betrachtung wie ich sie in der Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle" angestellt habe, überzeugt man sich, dass die Anzahl der Zusammenstösse, die während der Zeit T so geschehen, dass im Momente ihres Beginnes

die auf d. Körp. K Bezug hab. Variabeln zwisch. d. Gr. (A)
die auf d. Molekül „ (B) (C)
u. gleichz. x zwisch. x u. $x+dx$, y zwisch. y u. $y+dy$

liegt, gleich ist

$$dm = \tau dN\omega dx dy = Tgae^{-h\varphi^*}\omega dx_1 dy_1 \ldots dw_r d\xi_1 \ldots d\gamma_\rho dx\,dy \quad (2)$$

wobei

$$\omega = \frac{1}{\frac{\partial F}{\partial z}}\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\frac{dx_1}{dt} + \frac{\partial F}{\partial y_1}\frac{dy_1}{dt} + \ldots \frac{\partial F}{\partial z}\frac{dz}{dt}\right)$$

ist. Die den Zustand beider zusammenstossender Körper bestimmenden Variabeln sollen, wenn sie im Momente des Beginnes des Zusammenstosses zwischen den Grenzen (C) lagen, im Momente des Endes desselben zwischen den Grenzen

$$\left.\begin{array}{l} X_1 \text{ und } X_1+dX_1,\ Y_1 \text{ und } Y_1+dY_1 \ldots W_r \text{ und } W_r+dW_r \\ \Xi_1 \text{ und } \Xi_1+d\Xi_1,\ H_1 \text{ und } H_1+dH_1 \ldots Y \text{ und } Y+dY \end{array}\right\} (D)$$

liegen. Dann gelangt man zunächst ebenfalls ganz wie in meiner eben erwähnten Abhandlung zur Gleichung

$$\omega \,.\, D = \Omega, \quad (3)$$

wobei D die Functionaldeterminante

$$\sum \pm \frac{\partial x_1}{\partial X_1} \frac{\partial y_1}{\partial Y_1} \quad \frac{\partial w_r}{\partial W_r} \frac{\partial \xi_1}{\partial \Xi} \frac{\partial \eta_1}{\partial H_1} \quad \frac{\partial y}{\partial Y}$$

vorstellt. Mit Ω, G, Φ^*... wollen wir die Ausdrücke bezeichnen, in welche ω, g, φ^*... übergehen, wenn man darin X_1, Y_1... für x_1 y_1... substituirt. Die Anzahl der Zusammenstösse, welche während der Zeit T so geschehen, dass die Variabeln beim Beginne zwischen den Grenzen (D) liegen, ist

$$dM = TGae^{-h\Phi^*} \Omega dX_1 dY_1 \ldots dW_r d\Xi_1 \ldots dY. \tag{4}$$

Man kann dabei X_1, Y_1. als Function von x_1, y_1... aber auch umgekehrt x_1, y_1... als Function von X_1, Y_1... ausdrücken. Thut man das letztere in der Formel (2), so erhält man

$$dm = Tgae^{-h\varphi^*} \omega D dX_1 dY_1 \ldots dW_r d\Xi_1 \ldots dY. \tag{5}$$

Dies ist die Zahl der Zusammenstösse, welche während der Zeit T so geschehen, dass zu Ende derselben die Variabeln zwischen den Grenzen (D) liegen. Man kann sich dabei auch in g, ω, und φ^* die Variabeln x_1, y_1... als Functionen der X_1, Y_1. ausgedrückt denken. Integriren wir dm bezüglich aller Grössen, die auf den Zustand des Gasmoleküls Bezug haben, also bezüglich Ξ_1, $H_1 \ldots Z_{\rho-1}$, X, Y über alle Werthe, deren diese Grössen fähig sind, so erhalten wir die Zahl aller Zusammenstösse, welche während der Zeit T so geschehen, dass zu Ende derselben die den Zustand des Körpers bestimmenden Variabeln zwischen den Grenzen

$$X_1 \text{ und } X_1 + dX_1,\ Y_1 \text{ und } Y_1 + dY_1 \ldots W_r \text{ und } W_r + dW_r \tag{E}$$

liegen, während die den Zustand des Moleküls bestimmenden Variabeln keiner Beschränkung unterworfen sind. Diese Zahl soll mit $\int dm$ bezeichnet werden, (wobei die Integration blos über die den Zustand des Gasmoleküls bestimmenden Variabeln zu erstrecken ist). Wir wollen nun zuerst einen speciellen, in der Natur allerdings nicht stattfindenden, aber doch denkbaren Fall betrachten, der uns die Berechnung des allgemeinen Falles sehr erleichtern wird. Wir wollen nämlich annehmen, die Zusammenstösse geschehen so häufig, dass augenblicklich, wenn ein Zu-

sammenstoss aufgehört hat, wieder der nächste beginnt, während aber doch der Körper niemals gleichzeitig mit zwei Molekülen im Zusammenstosse begriffen ist, so dass die den Zustand des Körpers bestimmenden Variabeln, wenn sie zu Ende eines Zusammenstosses zwischen den Grenzen (E) liegen, immer durch einen neuen Zusammenstoss, niemals (oder doch nur verschwindend selten) durch die Atombewegung des Körpers ohne Zusammenstoss wieder aus diesen Grenzen austreten. Da, während der Körper mit einem Moleküle im Zusammenstosse begriffen ist, kein zweiter Zusammenstoss stattfindet, so wollen wir diese Zeit ganz von der Zeit T ausschliessen und unter T blos den Inbegriff aller jener Zeitmomente verstehen, während welcher der Körper gerade mit keinem Moleküle im Zusammenstosse begriffen ist. Unter dieser Voraussetzung muss die Zahl der Zusammenstösse, welche so geschehen, dass die Variabeln zu Ende derselben zwischen den Grenzen (E) liegen, gleich der Zahl derjenigen sein, welche so geschehen, dass die Variabeln bei Beginn zwischen diesen Grenzen liegen. Denn ersteres ist die Zahl, wie oft die Variabeln zwischen diese Grenzen eintreten, letzteres, wie oft sie aus denselben austreten, da man, unserer Annahme gemäss, die Zahl der Ein- und Austritte in Folge der Atombewegung des Körpers ohne Zusammenstoss mit Gasmolekülen vernachlässigen kann. Erstere Zahl ist $\int dm$; letztere erhält man, indem man den durch die Gleichung (4) gegebenen Ausdruck über alle Werthe der den Zustand des Gasmoleküls bestimmenden Variabeln integrirt. Wir wollen sie mit $\int dM$ bezeichnen. Es ist auch klar, dass dies die einzige Bedingung zur Bestimmung der Function g ist. Davon aber, dass diese Bedingung $\int dm = \int dM$ in der That erfüllt ist, wenn man

$$g = Ae^{-h\varphi}$$

setzt, überzeugt man sich in folgender Weise. Substituirt man in die Gleichung $\int dm = \int dM$ diesen Werth für g und ausserdem noch die Werthe (4) und (5) für dM und dm und dividirt durch $TaAdX_1\, dY_1 \ldots dW_r$ weg, so geht sie über in

$$\iint \ldots e^{-h(\varphi+\varphi^*)}\, \omega \,.\, D \,.\, d\Xi_1\, dH_1 \ldots dY = \iint \ldots e^{-h(\Phi+\Phi^*)} \,.\, \Omega d\Xi_1\, dH_1 \ldots dY$$

oder wegen der Gleichung (3)

$$\iint \ldots e^{-h(\varphi+\varphi^*)} \,.\, \Omega d\Xi_1\, dH_1 \ldots dY = \iint \ldots e^{-h(\Phi+\Phi^*)} \Omega d\Xi_1\, dH_1 \ldots dY \quad (6)$$

Hiebei ist φ und φ^* die im Körper und Moleküle vor dem Zusammenstosse, Φ und Φ^* die nach dem Zusammenstosse enthaltene gesammte Arbeit und lebendige Kraft. (Man kann in φ und φ^* die Grössen $x_1, y_1, .$ als Functionen von $X_1, Y_1 . .$ ausdrücken, Φ und Φ^* dagegen erhält man aus φ und φ^*, indem man darin schlechtweg $x_1, y_1 .$ mit $X_1, Y_1, . . .$ vertauscht.) Da nun die im Körper und Molekül zusammen enthaltene lebendige Kraft und Arbeit durch den Zusammenstoss nicht verändert wird, so ist allgemein $\varphi + \varphi^* = \Phi + \Phi^*$; und daher sind auch die beiden Integrale der Formel (6) gleich, da die Function unter dem Integralzeichen für alle Werthe der Variabeln, nach denen integrirt wird, gleich ist. Der für g angenommene Werth erfüllt also in der That die Bedingung $\int dm = \int dM$ und folglich ist auch die Zeit, während welcher der Zustand des Körpers zwischen den Grenzen (A) liegt, durch die Formel (1) gegeben. Denn in dieser Formel hat das g in der That jenen Werth. (Nur ist dabei die Constante A passend bestimmt. Nun habe ich aber bereits in der Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle“ nachgewiesen, dass die durch die Formel (1) gegebene Zustandsvertheilung auch durch die Atombewegung im Körper ohne Zusammenstösse nicht verändert wird; folglich wird die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände des Körpers auch noch durch die Formel (1) gegeben, wenn die anfangs gemachte Voraussetzung, die Zusammenstösse seien so häufig, dass die Atombewegung ohne Zusammenstoss keinen Einfluss auf die Zustandsvertheilung hat, nicht erfüllt ist. Ja die Formel (1) bleibt sogar noch giltig, wenn die Zusammenstösse so selten erfolgen, dass man die gleichzeitigen Zusammenstösse mehrerer Moleküle, die wir früher ganz ausgeschlossen haben, vernachlässigen kann. Übrigens lehrt eine, wenn auch complicirtere Rechnung, dass diese gleichzeitigen Zusammenstösse, auch wenn sie beliebig oft stattfinden, die durch die Formel (1) gegebene Zustandsvertheilung nicht ändern. Bei Körpern, welche in der Natur mit Gasen in Berührung stehen, finden allerdings solche gleichzeitige Zusammenstösse sicher immer statt; aber es stehen die Theile des Körpers, an denen die Zusammenstösse mit den verschiedenen Gasmolekülen stattfinden, in keiner merklichen directen Wechselwirkung, in Folge dessen es dann ohnedies gerade so ist, als ob

der Körper immer nur mit einem Gasmolekül zusammenstossen würde. Wir wollen nun noch voraussetzen, dass die Zustandsvertheilung in einem warmen Körper, auch wenn er nicht mit einem Gase in Berührung steht, dieselbe sei; unter dieser Voraussetzung gilt die Formel (1) für jeden warmen Körper und ich will jetzt zeigen, dass sich aus derselben leicht ein analytischer Beweis für den 2. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie führen lässt.

Die Gleichung (1) kann benützt werden, um den Mittelwerth irgend einer Grösse X zu bestimmen. Derselbe ist

$$\overline{X} = \int X dt, \tag{7}$$

wobei die Integration über alle Werthe der Variabeln zu erstrecken ist, deren Differentiale in dt enthalten sind. Sucht man auf diese Weise die mittlere lebendige Kraft irgend eines Atoms, so fällt das Integral, welches χ enthält, ganz heraus und es ergibt sich für dieselbe

$$\frac{m}{2}\overline{c^2} = \int \frac{mc^2}{2} dt = \frac{3}{2h} \tag{8}$$

Dieselbe ist also für alle Atome gleich und der Constanten h verkehrt proportional; wir können daher die mittlere lebendige Kraft eines Atoms oder den reciproken Werth der Constanten h als das Mass der Temperatur ansehen. Die Temperatur ist jedenfalls eine Function der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms. Wir sahen, dass, wenn man ein ideales Gas als thermometrische Substanz wählt und die Temperatur vom absoluten Nullpunkte an zählt, dieselbe der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms proportional gesetzt werden muss und wir wollen, den Proportionalitätsfactor gleich 1 setzend, die mittlere lebendige Kraft eines Atoms direct gleich der Temperatur T setzen. Da die mittlere lebendige Kraft aller Atome gleich und im Ganzen r Atome vorhanden sind, so ist der Mittelwerth der Summe der lebendigen Kraft aller Atome

$$\overline{\sum \frac{mc^2}{2}} = \frac{3r}{2h} \tag{9}$$

Integrirt man dt bezüglich $u_1, v_1 \ldots w_r$ über alle möglichen Werthe, also bezüglich aller dieser Grössen von $-\infty$ bis $+\infty$,

so erhält man die Zeit dt', während welcher durchschnittlich die Coordinaten der Atome zwischen

$$x_1 \text{ und } x_1 + dx_1,\ y_1 \text{ und } y_1 + dy_1 \ldots z_r \text{ und } z_r + dz_r$$

liegen, ohne dass Grösse und Richtung der Geschwindigkeiten einer Beschränkung unterworfen sind. Es ergibt sich, wenn man dieselben Integrationen auch im Nenner durchführt, wo sie bisher nur angezeigt waren

$$dt' = \frac{e^{-h\chi}\, dx_1\, dy_1 \ldots dz_r}{\iint \ldots e^{-h\chi}\, dx_1\, dy_1 \ldots dz_r}. \tag{10}$$

Enthält die Grösse X, deren Mittelwerth zu bestimmen ist, blos die Coordinaten, so ergibt sich, indem man in der Formel (7) die Integrationen nach den Geschwindigkeiten ausführt

$$\overline{X} = \int X dt'.$$

So ist der Mittelwerth der Kraftfunction

$$\overline{\chi} = \int \chi dt' = \frac{\iint \ldots \chi e^{-h\chi}\, dx_1\, dy_1 \ldots dz_r}{\iint \ldots e^{-h\chi}\, dx_1\, dy_1 \ldots dz_r} \tag{11}$$

Wir wollen nun zu dem Beweise schreiten, dass das Differential der zugeführten Wärme δQ, dividirt durch die mittlere lebendige Kraft $T = \frac{m}{2}\overline{c^2}$ eines Atoms, immer ein vollständiges Differential ist, und zugleich die Grösse, deren Differential sie ist, analytisch bestimmen. Wenn sich sämmtliche Atome in geschlossenen Bahnen bewegen, habe ich die Grösse, deren Differential $\frac{\delta Q}{T}$ ist, bereits in einer der Akademie im Jahre 1866 vorgelegten Abhandlung bestimmt. Wenn jedoch die Bahnen der Atome der Körper keine geschlossenen sind, so lassen sich, so lange man die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Positionen der Atome unbestimmt lässt, specielle Fälle finden, in denen $\frac{\delta Q}{T}$ kein vollständiges Differential ist. Es ist also die Übertragung des Beweises auf diesen Fall in exacter Weise nur durch Betrachtung jener Wahrscheinlichkeit möglich. Die Kraftfunction χ ist, wenn sämmtliche auf alle Punkte in allen ihren Positionen wirksamen

Kräfte gegeben sind, noch nicht vollkommen bestimmt. Man kann ihr nämlich noch eine willkürliche Constante beifügen. So lange nun die Natur der Function χ sich nicht ändert, spielt diese Constante allerdings gar keine Rolle; man wird ihr, wenn man irgend einen Werth des χ mit irgend einem andern vergleicht, immer denselben Werth beilegen. Anders dagegen ist es, wenn, wie wir es später voraussetzen werden, beim Übergang des Körpers aus dem alten in den neuen Zustand die Kräfte andere Functionen der Coordinaten werden, wenn also die Function χ ihre Form ändert. Dann lässt sich die Änderung der Constanten von der Änderung der Function χ gar nicht trennen. Es lässt sich zwar die Differenz zweier Werthe des χ für zwei verschiedene Positionen des alten, ebenso für zwei verschiedene Positionen des neuen Zustandes bestimmen. Gehört aber die eine Position dem alten, die andere dem neuen Zustande an, so kommt zur Differenz der dazu gehörigen Werthe des χ noch eine ganz unbestimmte Constante hinzu. Um von dieser Constante unabhängig zu werden und mit χ immer einen ganz bestimmten Begriff verbinden zu können, wollen wir die Constante immer so bestimmt denken, dass χ für eine gewisse (in allen Zuständen gleiche) Position sämmtlicher Atome verschwindet. Diese Position kann willkürlich gewählt werden. Für die in der Natur vorkommenden Kräfte ist die Arbeit, die erforderlich ist, um die Atome ins Unendliche zu zerstreuen, endlich. Es ist daher am zweckmässigsten, die Constante so zu wählen, dass χ verschwindet, wenn sich alle Atome in unendlicher Entfernung von einander befinden. Es ist dann χ eine vollkommen bestimmte Grösse. $\chi(x_1, y_1, z_1, x_2 \ldots z_r)$ ist die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, um, wenn früher die Distanzen aller Atome unendlich gross waren, die Atome in jene Position zu bringen, bei der die Coordinaten des ersten Atomes x_1, y_1, z_1, die des zweiten x_2, y_2, u. s. f. sind. Ich will nun als die gesammte Energie des Körpers zu irgend einer Zeit t den gesammten Arbeitsaufwand bezeichnen, der nothwendig wäre, um den Körper, falls seine Atome anfangs alle in Ruhe und unendlich von einander entfernt wären, in den Zustand zu versetzen, den er eben zur Zeit t hat. Dieser Arbeitsaufwand ist ein doppelter. 1. Die Arbeit, die man braucht, um jedem Atome die Geschwindigkeit zu ertheilen, die dasselbe zur

Zeit t besitzt, diese Arbeit ist gleich $\sum \frac{mc^2}{2}$; 2. die Arbeit, die man braucht, um die Atome in die relative Lage zu bringen, die sie zur Zeit t inne haben; letztere Arbeit ist nach dem eben vorausgeschickten gleich χ; die gesammte Energie des Körpers zur Zeit t ist also

$$E = \sum \frac{mc^2}{2} + \chi.$$

Dieselbe ist, wenn der Körper mit keinem andern in Berührung steht, vollkommen constant. Wir setzen voraus, dass der Körper an seiner Grenze mit anderen in Berührung steht; dann erleidet dieselbe fortwährend gewisse Schwankungen. Wenn aber der Körper aus sehr vielen Atomen besteht, die neben einander dieselben Zustände haben, welche jedes einzelne im Verlauf der Zeit durchläuft, so wird immer, während ein Atom lebendige Kraft gewinnt, das andere welche verlieren und der Werth des E zu einer beliebigen Zeit ist nicht verschieden von dem Mittelwerthe des E während einer sehr langen Zeit. Wir können also setzen

$$E = \overline{E} = \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} + \overline{\chi} \tag{12}$$

Es soll nun zunächst die Zustandsänderung des Körpers dadurch bewirkt werden, dass demselben eine unendlich kleine Wärmemenge zugeführt wird, ohne dass die Natur der auf seine Atome wirkenden Kräfte, also die Gestalt der Function χ sich ändert. Es ist klar, dass dann die gesammte dem Körper zugegeführte Arbeitsmenge, also die gesammte zugeführte Wärme δQ gleich ist dem Zuwachse der Energie des Körpers. Bezeichnen wir denselben mit δE, so ist also mit Rücksicht auf die Gleichung (12)

$$\delta Q = \delta E = \delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} + \delta \overline{\chi}. \tag{13}$$

So lange nur die Energie des Körpers variabel ist, haben wir nur eine einzige independente Variable; es kann also von einem vollständigen oder nicht vollständigen Differential-Ausdrucke nicht die Rede sein. Damit wir mehrere independente

Variablen bekommen, müssen wir auch die Natur der Function χ veränderlich annehmen. Wir wollen da mit der Betrachtung eines speciellen Falles beginnen. In den Fällen nämlich, welche in der Wärmetheorie der Betrachtung unterzogen wurden, ändert sich niemals das Wirkungsgesetz der auf die Atome wirkenden Kräfte, sondern die zweite independente Variable, welche ausser der Energie den Zustand des Körpers bestimmt, rührt daher, dass bei seiner Temperaturerhöhung eine feste, den Körper umschliessende Hülle, die überall einen gewissen Druck auf denselben ausübt, entweder zurückweicht oder nicht. Es wirkt also ausser den Molekularkräften und den etwa von aussen auf den Körper wirkenden Kräften, z. B. der Schwerkraft, auf alle jene Atome, die sich in der Nähe eines Oberflächenelementes des Körpers befinden, eine von dem Oberflächenelemente ausgehende Druckkraft und es weicht das Oberflächenelement bei der Zustandsänderung im allgemeinen um ein gewisses Stück zurück. Die Arbeit, die dabei geleistet wird, ist gleich dem Drucke multiplicirt mit der Projection des Weges in der Richtung der Normale auf das Oberflächenelement. Wir wollen diesen Umstand in möglichster Allgemeinheit analytisch auszudrücken suchen. Es sollen auf alle Atome Kräfte mit einer gewissen Kraftfunction χ_o wirken. Dazu sollen aber noch Kräfte von folgender Eigenthümlichkeit kommen. Für jedes Atom soll eine gewisse vollkommen fixe Ebene existiren (die Ebene I). Die Distanz des Atoms von dieser Ebene heisse n. Ihr parallel sei eine zweite Ebene (die Ebene II) in der Distanz ν von der ersten befindlich. n und sollen in der entgegengesetzten Richtung gezählt werden. Die Kraft nun, welche ausser der mit der Kraftfunction χ_o auf das Atom wirkt, sei senkrecht auf beiden Ebenen und blos eine Function der Distanz $n+\nu$ des Atoms von der Ebene II.

Es hat dann die gesammte Kraftfunction den Werth $\chi_o+\Sigma f(n+\nu)$, wobei das Zeichen Σ eine Summation über alle Atome bezeichnet und zu bemerken ist, dass sowohl die Lage der fixen Ebene als auch die Natur der Function f für jedes Atom eine andere sein kann. Die Function f wird für Atome, die im Innern liegen, den Werth Null haben. Bei der Zustandsänderung des Körpers soll sich nun zunächst die Energie um eine gewisse Grösse $\delta\overline{E}$ ändern. Ausserdem aber soll die Grösse ν für jedes

Atom um $\delta\nu$ wachsen. $\delta\nu$ kann ebenfalls für die verschiedenen Atome verschieden sein. Es sollen also die Ebenen I ihre Lage nicht ändern (eine Drehung derselben liefert nur unendlich kleines zweiter Ordnung); die Ebenen II aber, von denen die auf das Atom wirkenden Kräfte ausgehen, sollen sich um $\delta\nu$ verschieben. Es fragt sich jetzt um den Ausdruck für die zugeführte Wärme δQ. Wären alle ν constant geblieben, so hätte sich die Kraftfunction gar nicht geändert. Dann wäre also die zugeführte Wärme gleich

$$\delta\overline{E} = \delta\sum\frac{mc^2}{2} + \delta\overline{\chi}.$$

Ändern sich aber gleichzeitig die mit ν bezeichneten Grössen um $\delta\nu$, so kommt dazu noch die Arbeit, die auf die Zurückschiebung der Ebene II um das Stück $\delta\nu$ verwendet werden muss. Bezeichnen wir diese Arbeit mit δA, so ist also

$$\delta Q = \delta\overline{\sum\frac{mc^2}{2}} + \delta\overline{\chi} + \delta A.$$

Die Kraft, welche auf jedes Atom von der dazu gehörigen Fläche II in der Richtung, in der n gezählt wird, ausgeübt wird, ist die negative Ableitung der betreffenden Kraftfunction $-f'(n+\nu)$; gleich, aber entgegengesetzt gerichtet, ist die Kraft, welche das Atom auf die Ebene II ausübt. Diese Kraft wird auch bei ungeändertem Zustande des Körpers mit der Zeit hin- und herschwanken. Ihr Mittelwerth $-\overline{f'(n+\nu)}$ ist der auf der Fläche II in der Richtung ν von den Atomen des Körpers ausgeübte Druck. Ein gleicher aber entgegengesetzt gerichteter muss, wenn Druck und Gegendruck gleich ist, von aussen darauf wirken. Die Arbeit, welche nothwendig ist, um die Ebene II um das Stück $\delta\nu$ zu verschieben, ist daher $-\overline{f'(n+\nu)}\,\delta\nu$, wobei $d\nu$, da es für einen und denselben Zustand des Körpers constant ist, ausserhalb oder innerhalb des Querstriches geschrieben werden kann. Bilden wir diesen Ausdruck für alle Ebenen II und summiren alle so gebildeten Ausdrücke, so erhalten wir die gesammte Arbeit, welche zur Verschiebung aller Ebenen II nothwendig ist und welche mit δA bezeichnet wurde. Es ist also $\delta A = -\overline{\Sigma f'(n+\nu)\,\delta\nu}$ und folglich

$$\delta Q = \delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} + \delta \overline{\chi} - \overline{\Sigma f'(n+\nu)\,\delta\nu}.$$

Berücksichtigen wir noch, dass beim Übergange des Körpers von dem ursprünglichen in den neuen Zustand χ_0 ganz dieselbe Function der Positionen der Atome geblieben ist und sich auch in dem Ausdrucke $\Sigma f(n+\nu)$ nur die mit ν bezeichneten Grössen verändert haben, so finden wir, wenn wir mit $\delta\chi$ die Differenz der Werthe von χ im ursprünglichen und neuen Zustande des Körpers für identische Positionen aller seiner Atome bezeichnen, für jede beliebige Position aller Atome $\delta\chi = \Sigma f'(n+\nu)\,\delta\nu$. Multipliciren wir beide Theile dieser Gleichung mit der durch die Formel (10) gegebenen Wahrscheinlichkeit der betreffenden Position und integriren über alle Positionen, so erhalten wir links den Mittelwerth aller $\delta\chi$, den ich mit

$$\overline{\delta\chi} = \frac{\iint \ldots \delta\chi\, e^{-h\chi}\, dx_1\, dy_1 \ldots dz_r}{\iint \ldots e^{-h\chi}\, dx_1\, dy_1 \ldots dz_r} \tag{14}$$

bezeichnen will. Rechts erhalten wir

$$\overline{\Sigma f'(n+\nu)\,\delta\nu}.$$

Es ist also

$$\overline{\Sigma f'(n+\nu)\,\delta\nu} = \overline{\delta\chi},$$

daher

$$\delta Q = \delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} + \delta\overline{\chi} - \overline{\delta\chi}.$$

Diesen Ausdruck, den wir gegenwärtig unter einer speciellen Annahme gefunden haben, kann man für den allgemeinsten Fall, dass sich die Natur der Function χ in ganz beliebiger Weise verändert, durch folgende Schlüsse gewinnen. Wir haben bewiesen, dass, wenn sich die Form der Function χ gar nicht ändert,

$$\delta Q = \delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} + \delta\overline{\chi}$$

ist. χ hat dann für identische Positionen der Atome, also für identische Werthe der $x_1, y_1 \ldots z_r$ im ursprünglichen und neuen

Zustande denselben Werth. Der Mittelwerth $\overline{\chi}$ ist nur deshalb ein anderer, weil jede Position im neuen Zustande eine andere Wahrscheinlichkeit hat, weil also die Atome im neuen Zustande durchschnittlich gegen ihre Positionen im alten Zustande verschoben erscheinen. Es besteht also die zugewachsene Wärme jetzt aus zwei Theilen, der auf Erhöhung der lebendigen Kraft verwendeten

$$\delta\overline{\sum\frac{mc^2}{2}}$$

und der auf Verschiebung der Atome verwendeten $\delta\overline{\chi}$. Es soll sich nun auch das Wirkungsgesetz der Kräfte, also die Form der Function χ in ganz beliebiger Weise ändern. Dann erleidet $\overline{\chi}$ eine doppelte Veränderung, 1. dadurch, dass die Positionen der Atome im neuen Zustande gegen die im alten durchschnittlich verschoben erscheinen, dass also die Wahrscheinlichkeit jeder Position im neuen Zustande eine andere ist; 2. dadurch, dass für identische Positionen aller Atome χ im ersten Zustande ein anderes ist, als im zweiten. Bezeichnen wir den Zuwachs des $\overline{\chi}$ in Folge der ersten Ursache mit $\delta_1\overline{\chi}$, den in Folge der zweiten mit $\delta_2\overline{\chi}$, so ist

$$\delta\overline{\chi} = \delta_1\overline{\chi} + \delta_2\overline{\chi} \qquad (15)$$

Die Wärmemenge, welche auf Vermehrung der lebendigen Kraft verwendet wurde, ist wieder

$$\delta\overline{\sum\frac{mc^2}{2}};$$

ebenso ist die auf durchschnittliche Verschiebung der Atome verwendete $\delta_1\overline{\chi}$. Dagegen ist zur Veränderung des χ bei identischen Positionen der Atome gar keine Wärmezufuhr nothwendig; denn es ist klar, dass, wenn sich blos die Natur der auf einen Körper wirkenden Kräfte ändert, ohne dass sich die Positionen und Geschwindigkeiten der Atome ändern, ein solcher Vorgang gar keine Wärmezufuhr repräsentirt. Die gesammte zugeführte Wärme ist daher noch immer

$$\delta Q = \delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} + \delta_1 \overline{\chi}.$$

Wir wollen nun zur Abkürzung den Differentialausdruck $dx_1\, dy_1 \ldots dz_r$ der Formel (10) mit $d\sigma$ und eine Integration nach allen diesen Differentialen entsprechend mit einem einzigen Integralzeichen, ferner den in der Gleichung (10) mit $d\sigma$ multiplicirten Ausdruck

$$\frac{e^{-h\chi}}{\int e^{-h\chi} d\sigma}$$

mit f bezeichnen, so dass also $dt' = f d\sigma$ wird. Ferner seien δf und $\delta\chi$ die Differenzen der Werthe von f und χ im alten und neuen Zustande für identische Positionen aller Atome ($\delta\chi$ ist also die Arbeit, welche man im neuen Zustande braucht, um die Atome aus unendlicher relativer Distanz in jene Position zu bringen, bei der ihre Coordinaten x_1, $y_1 \ldots z_r$ sind, weniger der Arbeit, die man zu demselben Vorgange im alten Zustande braucht). Dann ist $\delta_1 \overline{\chi} = \int \chi\, \delta f\, d\sigma$, $\delta_2 \overline{\chi} = \int \delta\chi\, f\, d\sigma$; es ist also zunächst

$$\delta Q = \delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} + \int \chi\, \delta f\, d\sigma. \tag{16}$$

Substituirt man die Werthe von $\delta_1 \overline{\chi}$ und $\delta_2 \overline{\chi}$ in die Gleichung (15), so erhält man:

$$\delta \overline{\chi} = \int \chi\, \delta f\, d\sigma + \int \delta\chi\, f\, d\sigma,$$

was übrigens auch durch directe Variation der Gleichung $\overline{\chi} = \int \chi f\, d\sigma$ hervorgeht. Nun ist aber $\int \delta\chi\, f\, d\sigma$ nichts anderes, als der schon durch die Gleichung (14) gegebene Mittelwerth $\overline{\delta\chi}$. Es ist nämlich $\delta\chi$ für alle Positionen im allgemeinen verschieden. Multipliciren wir den zu jeder Position gehörigen Werth von $\delta\chi$ mit der Wahrscheinlichkeit $f d\sigma$ der betreffenden Position und integriren über alle möglichen Positionen, bilden also das Integrale $\int f d\sigma$, so erhalten wir die mit $\overline{\delta\chi}$ bezeichnete Grösse. Es ist also

$$\int \chi\, \delta f\, d\sigma = \delta \overline{\chi} - \overline{\delta\chi} \text{ und}$$

$$\delta Q = \delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} + \delta \overline{\chi} - \overline{\delta \chi}. \qquad (17)^{1}$$

Diese Formel zeigt unmittelbar, dass $\frac{\delta Q}{T}$ ein vollständiges Differential ist. Substituirt man nämlich in dieselbe für $\overline{\sum \frac{mc^2}{2}}$, $\overline{\chi}$ und $\overline{\delta\chi}$ ihre durch die Gleichungen (9), (11) und (14) gegebenen Werthe und schreibt wieder $d\sigma$ für $dx_1 \, dy_1 \ldots dz_r$, so geht sie über in:

$$\delta Q = -\frac{3r\delta h}{2h^2} + \delta \left[\frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma}\right] - \frac{\int \delta\chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma},$$

wo jede Integration über alle Werthe der Variabeln zu erstrecken ist, deren Differentiale in $d\sigma$ enthalten sind, also bezüglich aller Coordinaten von $-\infty$ bis $+\infty$. Dividirt man durch

$$T = \frac{m}{2} \overline{c^2} = \frac{3}{2h},$$

so erhält man

$$\frac{\delta Q}{T} = -\frac{r\delta h}{h} + \frac{2h}{3} \delta \left[\frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma}\right] - \frac{2h}{3} \frac{\int \delta\chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma}.$$

Dies ist aber das vollständige Differential von

---

[1] Ich will in dieser Anmerkung noch zeigen, dass man die Formel (17) auch aus der Gleichung (22) meiner im Jahre 1866 der k. Akademie überreichten Abhandlung erhalten kann. Summirt man dieselbe bezüglich aller Atome und berücksichtigt, dass $\Sigma\varepsilon = \delta Q$ ist, so ergibt sich zunächst

$$\delta Q = \delta \overline{\Sigma \frac{mc^2}{2}} - \overline{X\delta x + Y\delta y + Z\delta z}.$$

Nun ist aber

$$-\overline{X\delta x + Y\delta y + Z\delta z}$$

die mittlere Veränderung der Kraftfunction in Folge der Verschiebung der Atome, also gleich $\delta_1 \chi = \delta\overline{\chi} - \overline{\delta\chi}$ was man nur zu substituiren braucht, um die Formel (17) wieder zu erhalten.

$$-r\log h+\frac{2h}{3}\frac{\int\chi e^{-h\chi}\,d\sigma}{\int e^{-h\chi}\,d\sigma}+\frac{2}{3}\log\int e^{-h\chi}\,d\sigma+\text{const.} \qquad (18)$$

Der Ausdruck (18) ist also die von Clausius als die Entropie eines Körpers bezeichnete Grösse, die Grösse, deren Differential $\frac{\delta Q}{T}$ ist; sie ist, wie man sieht, durch Quadraturen auffindbar, wenn man die die Temperatur bestimmende Constante h und die Kräfte kennt, welche in allen Positionen auf die Atome wirksam sind. Die gesammte geleistete innere und äussere Arbeit ist $\delta L=\delta\overline{\chi}-\overline{\delta\chi}$. Die von Clausius als Disgregation bezeichnete Grösse $\int\frac{\delta L}{T}$ hat also den Werth

$$Z=\frac{2h}{3}\frac{\int\chi e^{-h\chi}\,d\sigma}{\int e^{-h\chi}\,d\sigma}+\frac{2}{3}\log\int e^{-h\chi}\,d\sigma+\text{const.}$$

Ich will noch zeigen, dass $\frac{\delta Q}{T}$ auch dann noch ein vollständiges Differential wird, wenn nur eine endliche Zahl von Atomen mit einander in Wechselwirkung stehen, sobald dieselben im Verlaufe der Bewegung alle möglichen Zustände durchlaufen, welche mit der Gleichung der lebendigen Kraft $\varphi_n=a_n$ vereinbar sind. Ist λ die Zahl der in Wechselwirkung stehenden materiellen Punkte, so können wir dann auf dieselben die Gleichungen (25), (26) und (27) der vorigen Abhandlung anwenden. Aus (25) folgt weil die mittlere lebendige Kraft aller Atome gleich ist,

$$\overline{\sum\frac{mc^2}{2}}=\lambda\frac{m_1}{2}\overline{c_1^2}=\frac{\iint\ldots(a_n-\chi)^{\frac{3\lambda}{2}}\,dx_1\,dy_1\ldots dz_\lambda}{\iint\ldots(a_n-\chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1}\,dx_1dy_1\ldots dz_\lambda}$$

Folglich hat die mittlere Energie

$$\overline{E}=\overline{\sum\frac{mc^2}{2}}+\overline{\chi}$$

den Werth a_n, was selbstverständlich ist, da ja die Constante a_n die Summe der ganzen im Systeme enthaltenen Arbeit und lebendigen Kraft darstellt, die bei ungeändertem Zustande des Körpers für alle Zeiten absolut constant ist, weil derselbe mit keinen

andern materiellen Punkten in Wechselwirkung steht. Indem man diesen Werth für die Energie in die Formel (17) substituirt, erhält man

$$\delta Q = \delta a_n - \overline{\delta\chi}.$$

Setzen wir $a_n - \chi = \psi$, so dass also ψ wieder eine Function von $x_1, y_1 \ldots z_\lambda$ und gleich der gesammten bei irgend einer Position des Systems in Form von Geschwindigkeit in demselben vorhandenen lebendigen Kraft ist. Bezeichnen wir ferner mit $\delta\psi$ die Differenz der Werthe von ψ für identische Positionen der Atome im neuen und ursprünglichen Zustande. Dann ist δQ der Mittelwerth $\overline{\delta\psi}$ aller $\delta\psi$. Dieser Mittelwerth ist, da $\delta\psi$ im allgemeinen Function von $x_1, y_1 \ldots z_\lambda$ ist, nach der Formel (26) der vorigen Abhandlung zu berechnen. Schreiben wir in derselben überall ψ für $a_n - \chi$ und $d\sigma$ für $dx_1\, dy_1 \ldots dz_r$, so liefert sie

$$\delta Q = \overline{\delta\psi} = \int \delta\psi dt_4 = \frac{\int \delta\psi\, \psi^{\frac{3\lambda}{2}-1} d\sigma}{\int \psi^{\frac{3\lambda}{2}-1} d\sigma}$$

Für die mittlere lebendige Kraft eines Atoms liefert die Formel (25) der vorigen Abh.

$$T = \frac{m_1}{2} \overline{c_1^2} = \frac{1}{\lambda} \frac{\int \psi^{\frac{3\lambda}{2}} d\sigma}{\int \psi^{\frac{3\lambda}{2}-1} d\sigma}.$$

Der Quotient beider Ausdrücke ist

$$\frac{\delta Q}{T} = \lambda \frac{\int \delta\psi\, \psi^{\frac{3\lambda}{2}-1} d\sigma}{\int \psi^{\frac{3\lambda}{2}} d\sigma}$$

Nun ist aber, weil die Grenzen des Integrals $\int \psi^{\frac{3\lambda}{2}} d\sigma$ so zu wählen sind, dass an denselben die Function unter dem Integralzeichen überall verschwindet,

$$\delta \int \psi^{\frac{3\lambda}{2}} d\sigma = \frac{3\lambda}{2} \int \delta\psi\, \psi^{\frac{3\lambda}{2}-1} d\sigma,$$

folglich ist der Ausdruck $\frac{\delta Q}{T}$ das vollständige Differential von

$$\frac{2}{3}\log\int\psi^{\frac{3\lambda}{2}}d\sigma+\text{const.}$$

Dieser Ausdruck gibt uns jetzt die Entropie des Systems. Dieselbe ist also wieder durch Quadraturen auffindbar, wenn die Kräfte für alle Positionen und die gesammte im Systeme enthaltene Arbeit gegeben ist. Für ein ideales Gas mit einatomigen Molekülen z. B. ist ψ die mit λ multiplicirte mittlere lebendige Kraft eines Atoms, also $\psi=\lambda T$. Es ist also die Entropie, wenn man auch für $d\sigma$ wieder seinen Werth substituirt

$$\frac{2}{3}\log T^{\frac{3\lambda}{2}}\iint..dx_1\,dy_1\ldots dz_\lambda.$$

Ferner ist jedes der Integrale $\iiint dx_1\,dy_1\,dz_1$, $\iiint dx_2\,dy_2\,dz_2\ldots$ gleich dem ganzen Volumen v des Gases; es ist also die Entropie gleich $\log\left(T^\lambda.v^{\frac{2\lambda}{3}}\right)+\text{const.}$ Dasselbe liefert natürlich auch die Formel (18), welche für den Fall gilt, dass das Gas mit anderen Atomen in Wechselwirkung steht, der ja in der Natur immer stattfinden wird. Um diese Formel auf ein Gas mit einatomigen Molekülen anzuwenden, müssen wir χ, solange sich alle Atome in dem vom Gase erfüllten Raume befinden, constant, sobald aber Atome ausserhalb dieses Raumes sind, unendlich gross annehmen. Es kann also χ und h überall vor das Integralzeichen gesetzt werden, aber die Integrationen sind nur über das ganze Volumen des Gases zu erstrecken. Dadurch geht die Formel (18) über in:

$$-r\log h+\frac{2h\chi}{3}+\frac{2}{3}\log\left(e^{-h\chi}\int d\sigma\right)=$$

$$=-r\log h+\frac{2}{3}\log\int d\sigma+\text{const.}$$

Da $\int d\sigma$ wieder gleich v^r und $\frac{3}{2h}=T$ ist, so erhalten wir, wenn wir die Zahl der Atome wieder mit λ statt mit r bezeichnen, den vorigen Ausdruck $\log\left(T^\lambda v^{\frac{2\lambda}{3}}\right)+\text{const.}$, welchen Werth man durch directe Berechnung der Entropie verificiren kann. Für Gase mit einatomigen Molekülen ist nämlich, wenn p den Druck

bezogen auf die Flächeneinheit, T die mittlere lebendige Kraft eines Atoms oder Moleküls und λ wie früher die Zahl der Moleküle des Gases vorstellt, $pv = \frac{2\lambda T}{3}$. Ferner ist, wenn man, wie ich es immer mache, Arbeit und Wärme als in demselben Masse (dem mechanischen) gemessen voraussetzt,

$$\delta Q = \lambda \delta T + p\delta v,$$

daher

$$\frac{\delta Q}{T} = \lambda \frac{\delta T}{T} + \frac{p\delta v}{T} = \lambda \frac{\delta T}{T} + \frac{2\lambda}{3} \frac{\delta v}{v},$$

folglich

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \log\left(T^{\lambda} v^{\frac{2\lambda}{3}}\right) + \text{const.}$$

Ich will schliesslich noch zweier Consequenzen der Formel (17) gedenken. Dieselbe zeigt, dass die zugeführte Wärme aus drei Theilen besteht. Der erste $\delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}}$ soll die auf Erhöhung der lebendigen Kraft oder Temperaturerhöhung, der zweite $\delta \overline{\chi}$ die auf innere Arbeitsleistung und der dritte $-\overline{\delta \chi}$, welcher verschwindet, sobald sich das Wirkungsgesetz aller auf die Atome des Körpers wirkenden Kräfte nicht ändert, die auf äussere Arbeitsleistung verwendete Wärme heissen. Der Quotient der zur Temperaturerhöhung der Gewichtseinheit verwendeten Wärmemenge in die hervorgebrachte Temperaturerhöhung ist dasjenige, was Rankine als die wahre specifische Wärme, Clausius als die wahre Wärmecapacität eines Körpers bezeichnet. Da nun die Temperatur der mittleren lebendigen Kraft eines Atomes proportional, die Grösse $\overline{\sum \frac{mc^2}{2}}$ aber nach der Gleichung (9) die r-fache mittlere lebendige Kraft eines Atomes ist, so ist die wahre Wärmecapacität gleich einer Constanten multiplicirt mit der Anzahl der Atome in der Gewichtseinheit. Sie ist also für einen und denselben Körper unter allen Umständen constant und verkehrt proportional dem Atomgewichte (dem durch die Anzahl der Atome im Moleküle dividirten Molekulargewichte). Für feste Körper ist die Kraft, welche auf irgend ein Atom wirkt, in erster

Annäherung wahrscheinlich proportional der Entfernung des Atoms von seiner Ruhelage, daher die Kraftfunction in erster Annäherung

$$\chi = \Sigma (Ax^2 + By^2 + Cz^2 + Dyz + Exz + Fxy + Gx + Hy + Jz).$$

Substituiren wir diesen Werth in die Formel (11), so können wir alle Integrationen ausführen, indem wir jedes Polynom zweiten Grades durch Transformation der Variabeln auf die Form $x^2+y^2+z^2$ bringen. Wir erhalten dadurch

$$\bar{\chi} = \overline{\sum \frac{mc^2}{2}}.$$

(Ich bemerke, dass auch die Formel (27) für den Fall, dass die Atome des Körpers mit keinen andern in Berührung stehen, $\bar{\chi} = \overline{\sum \frac{mc^2}{2}}$ liefert.) Für feste Körper ist also in erster Annäherung $\delta\bar{\chi} = \delta\overline{\sum \frac{mc^2}{2}}$, d. h. die auf innere Arbeitsleistung verwendete Wärmemenge ist gleich der auf Temperaturerhöhung verwendeten, und da man bei festen Körpern die äussere Arbeit vernachlässigen kann, so ist die gesammte zugeführte Wärmemenge doppelt so gross, als die auf Temperaturerhöhung verwendete. Die wirkliche specifische Wärme, die wir experimentell finden, ist daher doppelt so gross als die wahre Wärmecapacität; und da die letztere dem Atomgewichte proportional ist, so muss es auch die erstere sein. Bei den festen Körpern, welche das Dulong-Petit'sche oder Neumann'sche Gesetz befolgen, scheinen also die auf ein Atom wirkenden Kräfte in der That in erster Annäherung seiner Entfernung von der Ruhelage proportional zu sein. Bei den festen Körpern, welche das Dulong'sche Gesetz nicht befolgen, müsste dies aber nicht mehr der Fall sein.
